

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-510212

(43) 公表日 平成10年(1998)10月6日

| | | | |
|---------------------------|------|----------------|---|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | |
| B 0 1 J 23/50 | | B 0 1 J 23/50 | Z |
| 37/08 | | 37/08 | |
| 37/16 | | 37/16 | |
| C 0 7 D 301/10 | | C 0 7 D 301/10 | |

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 14 頁)

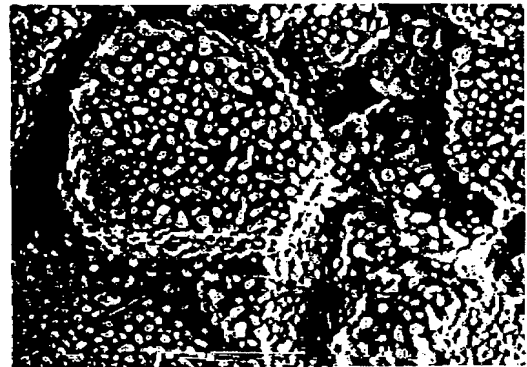
| | | | |
|---------------|--|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願平8-519059 | (71) 出願人 | サイエンティフィック デザイン カンパニー インコーポレーテッド |
| (86) (22) 出願日 | 平成7年(1995)11月29日 | | アメリカ合衆国ニュージャージー州 リトル フェリー インダストリアル アベニュー 49 |
| (85) 翻訳文提出日 | 平成9年(1997)6月2日 | (72) 発明者 | リッカラ, ナビル |
| (86) 国際出願番号 | PCT/US 95/15568 | | アメリカ合衆国ニュージャージー州 07675 リバーデール ファレッチ サークル 415 |
| (87) 国際公開番号 | WO 96/16734 | (72) 発明者 | アームストロング, ウィリアム |
| (87) 国際公開日 | 平成8年(1996)6月6日 | | アメリカ合衆国ニュージャージー州 07446 ラムゼイ ロスト ツリー レーン 27 |
| (31) 優先権主張番号 | 08/348, 340 | (74) 代理人 | 弁理士 斉藤 武彦 (外1名) |
| (32) 優先日 | 1994年12月2日 | | |
| (33) 優先権主張国 | 米国 (US) | | |
| (81) 指定国 | EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX | | |

(54) 【発明の名称】 銀触媒の製造法

(57) 【要約】

エチレンをエチレンオキシドに酸化するための銀触媒は、不活性担体に銀/アミン溶液を含浸させ、含浸担体を300～500℃で焼することによって製造される。触媒は250℃以上の、好ましくは100℃以上の温度で不活性雰囲気下に保たれる。

FIG-1



【特許請求の範囲】

1. 不活性担体に銀／アミン溶液を含浸させそしてか焼することによるエチレンをエチレンオキシドに酸化するのに使用するのに好適な担体付き銀触媒の製造方法において、250℃以上の温度の不活性ガス雰囲気下に保った含浸担体を、銀を金属銀に転化し且つ有機物質を分解及び除去するに十分な時間300～50000℃に加熱することを特徴とする改良された担体付き銀触媒の製造方法。
2. 含浸担体を100℃以上の温度で不活性ガス雰囲気下に保つ請求項1の方法。
3. 不活性ガスが窒素である請求項1の方法。

【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

銀 触 媒 の 製 造 法

発 明 の 属 す る 技 術 分 野

本発明は、担体に銀塩／アミン溶液を含浸させ、生成する含浸担体を制御された温度条件及び不活性雰囲気下でか焼して銀触媒を製造する方法による、エチレンを気相酸化してエチレンオキシドにするのに有用な、担体付き銀触媒の製造法に関する。

従 来 の 技 術

エチレンを気相酸化してエチレンオキシドにするのに有用な担体付き銀触媒の製造法は知られており、その方法はアルミナのような担体に銀塩／アミン溶液を含浸させることを包含する。米国特許第 3, 702, 359 号はこのような方法の例である。類似の方法によるアルカリ金属プロモータを含む銀触媒の製造も例えば米国特許第 3, 962, 136 号に示されている。更になお、アルカリ金属及びレニウムと共にイオウ、モリブデン、タングステン、クロム及び混合物からえられた共プロモータでプロモータされた銀触媒の類似の方法も米国特許第 4, 766, 105 号に示されている。

これらの従来技術の方法による触媒の製造は、担体に銀／アミン溶液（種々のプロモータを含みうる）を含浸させ、含浸した担体をその後約 275℃の温度以下の強制空気オープン中で加熱して銀を金属銀に還元し、そして触媒から揮発物を分離することを含む。

銀触媒の製造に関する 1993 年 2 月 25 日出願の共出願 No. 08/024, 477 において、担体にネオデカン酸のような有機酸の銀塩の炭化水素溶液を含浸させ、窒素のような不活性雰囲気下で数段階で 500℃の温度にまで活性化することが示されている。

発 明 の 簡 単 な 説 明

本発明によれば、エチレンを気相酸化してエチレンオキシドを作るのに有用な銀触媒の改良製造法が提供される。アルミナのような通常の担体に銀／アミン含浸溶液を含浸させる。次いで、含浸担体を約 300℃～500℃の範囲の温度で

十分な時間か焼して銀成分を金属銀に還元し、そして銀含有担体から揮発性分解成分を除く。本発明の触媒製造法の重要な特徴は、銀含有担体と酸素含有雰囲気との接触を約250℃より少なくとも上の温度、好ましくは100℃以上の温度で行なうことを避けることである。含浸担体を300°～500℃に加熱し保持する時間中、及び300°～500℃から200℃以下に、好ましくは100℃以下に冷却する時間中、不活性雰囲気たとえば窒素又はヘリウムを銀含有担体との接触状態に保つ。

図面の簡単な説明

図1は窒素下に400℃でか焼した本発明の銀触媒の走査電子顕微鏡写真図である。

図2は同様に製造したが従来の技術の方法により空気下に270℃でか焼した銀触媒の走査電子顕微鏡写真図である。

図3は同様に製造したが、400℃で空気下にか焼した銀触媒の走査電子顕微鏡写真図である。

図4は400℃で窒素下にか焼した本発明の銀触媒の走査電子顕微鏡写真図である。

図5は図4と同様に製造したが270℃で空気下にか焼した銀触媒の走査電子顕微鏡写真図である。

図6は図4と同様に製造したが400℃で空気下にか焼した銀触媒の走査電子顕微鏡写真図である。

詳細な説明

本発明により製造した好ましい触媒は、多孔質耐火物担体の表面及び孔中に析出させた、金属として表わして、約20重量%までの銀を含む。全触媒の20重量%以上の銀含量は有効であるけれども不必要に高価な触媒をもたらす。全触媒の5～15重量%の、金属として表わした銀含量が好ましいが、8～13%の銀含量が特に好ましい。

触媒は、アルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、又はそれらの組合せからなる担体を用いて作ることができる。好ましい担体は α -アルミナを主として含むも

の、とくに約15重量%のシリカを含むものである。特に好ましい担体は約0.1~1.0 cc/gの、とくに0.2~0.7 cc/gの多孔度をもつ。好ましい担体はまた比較的低い表面積、すなわち約0.2~2.0 m²/g、好ましくは0.4~1.6 m²/g、最も好ましくは0.5~1.3 m²/gの表面積(BET法で測定して)をもつ。J. A. Chem. Soc. 60, 3098-16 (1938) 参照。多孔度は水銀ポロシメータ法によって決定される; Darker及びRitter, "Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.," 17, 787 (1945) 参照。孔径及び孔径分布は表面積と見掛け多孔度の測定から決定される。

商業的エチレンオキシド製造の用途における使用にとって、担体は望ましくは規則的形状のペレット、球状物、リングなどに成形される。望ましくは、担体粒子は3~10 mmの範囲の、好ましくは4~8 mmの範囲の、「等価直径」をもつことができ、これは触媒を配置する管の内径に通常匹敵する。「等価直径」とは担体粒子を使用するときの容積量に対して同じ外表面(すなわち粒子の孔内の表面を無視した)をもつ球の直径である。

本発明の重要な特徴として、銀は担体の銀/アミン含浸溶液への浸漬によって、又は初期湿潤技術によって担体に加えられる。銀含有液は吸収、毛管作用、及び/又は真空によって担体の孔に浸透する。溶液中の銀塩の濃度に部分的に応じて、中間の乾燥のある又はない、単一の含浸、又は連続的な含浸を使用することができる。好ましい範囲内の銀含量をもつ触媒を得るために、好適な含浸用溶液は、金属として表わして、一般に5~50重量%の銀を含む。使用する正確な濃度はもちろん、他の因子のなかで、所望の銀濃度、担体の性質、液体の粘度、及び銀触媒の溶解度、に依存する。

えらばれた担体の含浸は通常の方法で達成される。担体物質は、溶液のすべてが担体によって吸収されるまで、銀溶液中に入れられる。好ましくは、多孔質担体に含浸させるのに使用する銀溶液の量は、多孔質担体の孔容積を充たすに必要な量以下である。

含浸用溶液は、既に示したように、銀/アミン溶液として特徴があり、好ましくは米国特許第3,702,259号に十分に記載されている。該特許の記載を

引用によってここにくみ入れる。アルカリ金属プロモータ、最も好ましくはセシウムと米国特許第3,962,136号に記載の含浸法が有利に使用され、そしてレニウムと他の共プロモータ及び含浸法は米国特許第4,761,394号及び第4,766,105号に記載されている。これらのすべての開示を引用によってここにくみ入れる。

種々のプロモータの予備析出、共析出、及び後析出について知られている従来法を使用することができる。後析出の場合、これは銀触媒のか焼後に好ましくは行なわれる。

含浸後に、過剰の含浸溶液を分離し、含浸した担体をか焼または活性化する。か焼は、含浸担体を好ましくは漸進速度で、300～500℃の範囲の温度に、含有する銀が金属銀に転化し、有機物質を分解してこれを揮発物として除去するに十分な時間が加熱することによって達成される。

含浸担体を全方法中250℃以上に保ちながら不活性雰囲気下に保つことが本発明によれば重要である。理論により拘束されることを欲するわけではないけれども、250℃以上の温度において酸素は実質量が銀のバルクに吸収され、そこで銀は触媒特性に悪影響をもつ、と信ぜられる。

上記の方法によって製造した触媒は、分子状酸素によるエチレンの気相酸化によるエチレンオキシドの製造に使用するための改良された性能、とくに安定性をもつ。これらは通常、約150℃～400℃の、ふつう約200℃～300℃の反応温度、及び0.5～35バールの範囲の圧力を包含する。反応試剤混合物は0.5～20%のエチレンと3～15%の酸素を含み、残余は窒素、二酸化炭素、メタン、エタン、アルゴンなどの物質を含む比較的不活性な物質からなる。エチレンの一部のみが一回の触媒通過当りに反応し、そして所望のエチレンオキシド生成物の分離後に、適当なバージ法の二酸化炭素の除去を行なって不活性物質及び／又は副生物の制御しえない蓄積を除き、未反応物質を酸化反応器に戻す。

次の実施例は、本発明による不活性雰囲気中のか焼の利点を示している。

銀溶液の製造

使用した化合物 (重量部)

| | |
|-----------------|---------|
| 酸化銀 | 6 8 8 |
| シウ酸 | 3 6 9 |
| エチレンジアミン | 4 0 9 |
| 脱イオン水 | 2 3 4 0 |
| 水中 4 % の水酸化セシウム | |

酸化銀 (6 7 9 部) を室温で水と混合し、次いでシウ酸を徐々に加えた。混合物を 1 5 分間攪拌し、この時点で酸化銀の黒色懸濁液の色調はシウ酸銀の灰 / 褐色に変化した。混合物の pH を測定し、酸化銀の追加量を加えることにより pH を 7 より高い値に調節した。加えた酸化銀の合計量は 6 8 8 部であった。

懸濁物を沈降させ、次いでこれを混合物の頂部に表れる透明液の殆どをデカンテーションすることによって除いた。容器を氷浴に入れ、攪拌しなからエチレンジアミンを徐々に加えて反応温度を 3 3 °C 以下に保った。エチレンジアミンのすべてを加えた後に、溶液を室温で濾過した。透明な溶液を触媒製造用の銀 / アミン原料溶液として使用した。次の実施例において、部は他に特別の記載のない限り、重量基準である。

実施例 1

製造方法

この製造に使用した担体はノートン・カンパニーから入手し、5 / 16" 円筒形の α -アルミナから主として製造した。担体は 0. 5 5 m² / g の表面積、0. 3 c c / g の孔容積、及び 1. 5 μ の中央孔径をもち、この銀溶液の約 1 1 1 0 部を次のものと混合した。

1. 1 1. 8 8 部の C s O H 溶液、

2. 1 3. 9 部のアンモニウム・パーレハネート、(水中 3. 7 7 % R e)
、及び

3. 1. 8 部のアンモニウムサルフェート、(水中 5 % S)。

混合物を攪拌して均一性を確保し、次いで 2 5 0 0 部の担体に加えた。湿潤触

媒を 1 0 分間混合してから焼した。

か焼、銀化合物の析出を、銀塩の分解温度まで触媒を加熱することによって誘導した。これは、制御された雰囲気中に若干の加熱帯域をもつ炉中で加熱することによって達成された。室温で炉に入る移動ベルト上に触媒を乗せた。温度は触媒が一帯域から次の帯域に通るときに徐々に増大し、触媒が7個の帯域を通るときに400℃にまで増大した。加熱帯域の後にベルトは冷却帯域を通過して触媒を100℃以下の温度にまで徐々に冷却した。炉中の全滞留時間は22分であった。炉の雰囲気は種々の加熱帯域に窒素の流れを通すことにより制御した。窒素は各帯域中の触媒中に上方に通して揮発物の除去を助け、酸素を実質的に含まない雰囲気を与えた。

図1はこの触媒の電子顕微鏡写真図である。

実施例 2 (比較)

触媒の製造は実施例1と同じであったが、か焼は空気中で行い、最高温度は270℃であった。図2はこの触媒の電子顕微鏡写真図である。

実施例 3 (比較)

触媒の製造は実施例1と同じであったが、か焼は空気中で行い、最大温度は400℃であった。図3はこの触媒の電子顕微鏡写真図である。

実施例 4

製造方法

この製造に使用した担体は、ノートン・カンパニーからえられた、5/16"の円筒形の α -アルミナから主として製造されたものであった。この担体は0.55 m²/gの表面積、0.33 cc/gの孔容積、及び1.5 μ の中央孔径をもち、約1110部の銀溶液を8.56部のCsOH溶液と混合した。この混合物を攪拌して均一性を確保し、次いで2500部の担体に加えた。湿潤触媒を10分間混合してからか焼した。

か焼、銀化合物の析出を、銀塩の分解温度にまで触媒を加熱することによって誘導した。これは制御された雰囲気中で若干の加熱帯域中で加熱することによって達成された。室温で炉に入る移動ベルトに触媒を乗せた。触媒が一帯域から次の帯域を通る際に温度を徐々に増大させ、触媒が7の加熱帯域を通過する際に4

00℃にまで増大させた加熱帯域の後に、ベルトを冷却帯域に通し、触媒を100℃以下の温度に徐々に冷却させた。炉中の全滞留時間は22分であった。

炉の雰囲気の種類を加熱帯域への窒素流によって制御した。窒素を各帯域中の触媒に上方に通して揮発物の除去を助け、酸素を実質的に含まない雰囲気を与えた。図4はこの触媒の電子顕微鏡写真図である。

実施例 5

製造方法

触媒の製造は実施例4と同じであったが、か焼は空気中で行い、最大温度は270℃であった。図5はこの触媒の電子顕微鏡写真図である。

実施例 6 (比較)

製造方法

触媒の製造は実施例4と同じであるが、か焼は空気中で400℃の最大温度にまで行った。図6はこの触媒の電子顕微鏡写真図である。

以上の各触媒の活性と選択率を、触媒を粉碎し、塩浴で加熱した1/4"ステンレス鋼管からなるマイクロ反応器中に36gを入れることによって行った。容積で7%の酸素、8%のCO₂、15%のC₂H₄、70%のN₂からなる供給混合物を5500 hr⁻¹の気体空間速度で触媒上に通した。圧力を300 psig (21.69 バール) に、そして温度を必要に応じて200° ~ 300℃に保って出口濃度を1.5%エチレンオキシドに(160 kg/時/m³触媒)に保った。触媒活性は1.50容量%エチレンオキシドを保った必要な温度として表した。温度が低いほど触媒の活性は大きい。触媒の選択率は、1.50容量%エチレンの出口濃度でエチレンオキシドに転化した全エチレンのモル%として表わした。触媒の安定性は、エチレンオキシド生産性を保つに必要な温度の増大によって測定される。

次の表に示す結果は、従来技術により製造した類似触媒と比較したときの本発により製造した実施例1及び4の触媒の優秀性を明らかに示している。

表 1

| 実施例 No. | プロモータ／水準 ppm | か 焼 温度／雰囲気 | 活 性 ℃ | 結 果 選択率 % |
|------------|--------------------|---------------------|----------|-------------------|
| 1 | Cs/Re/S=420/186/32 | 400℃/N ₂ | 248 | 83.7 |
| 2 | Cs/Re/S=420/186/32 | 270℃/air | 256 | Low EO* (1.17) |
| 3 | Cs/Re/S=420/186/32 | 400℃/air | 259 | Low EO* (1.33) |
| 4 | Cs=300 | 400℃/N ₂ | 228 | 81.5 |
| 5 | Cs=300 | 270℃/air | 236 | 81.5 |
| 6 | Cs=300 | 400℃/air | 238 | 81.7 |

* 触媒は全く不活性であった。260℃近くの温度で、エチレンオキシドの量は所望の1.5%もより低かった。

【 図 1 】

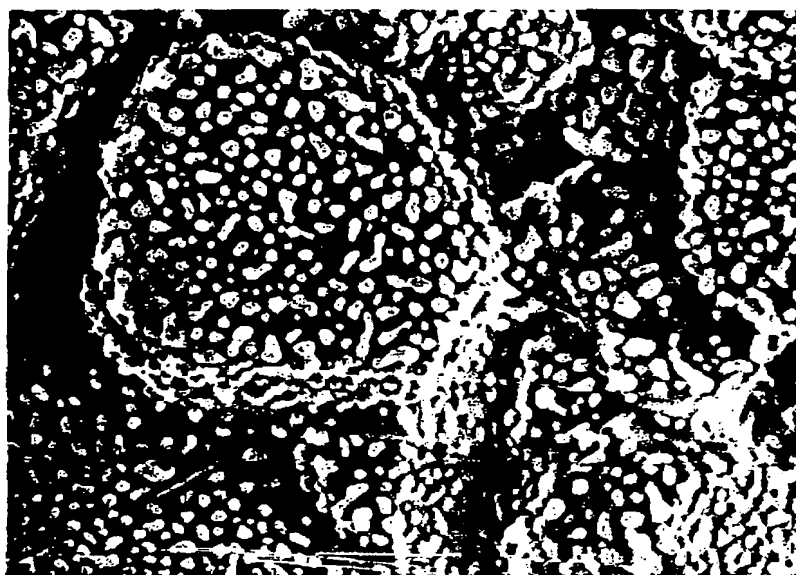


FIG-1

【 図 2 】

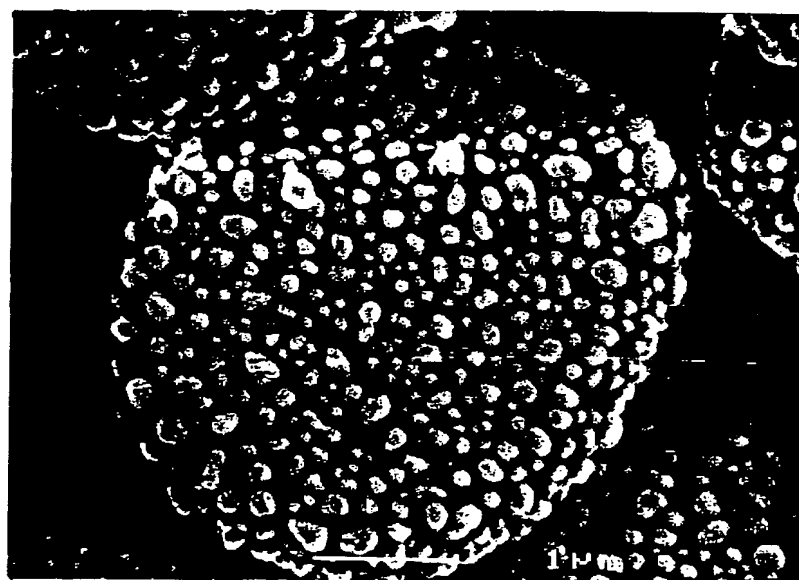
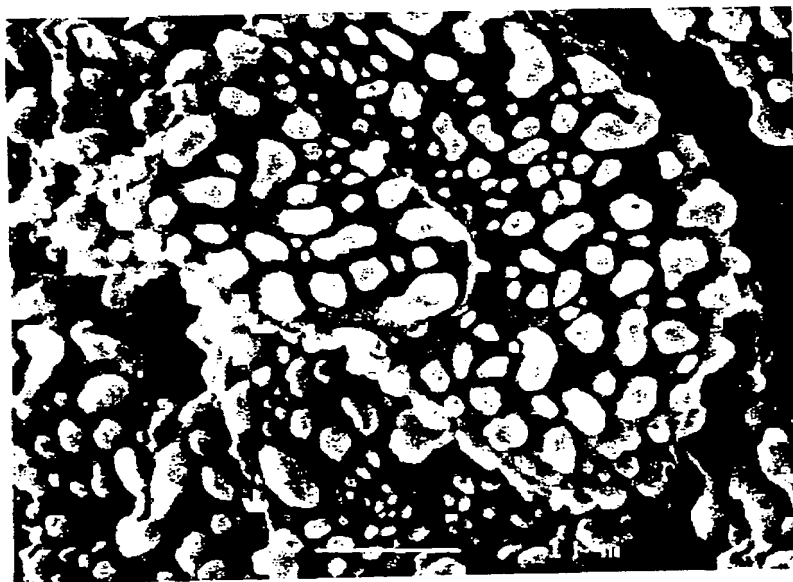


FIG-2

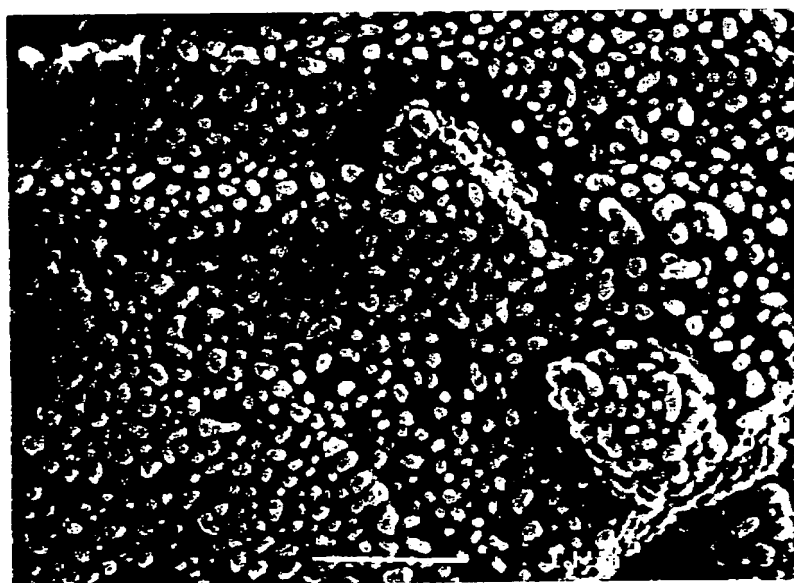
【 图 3 】

FIG-3



【 图 4 】

FIG-4



【 図 5 】

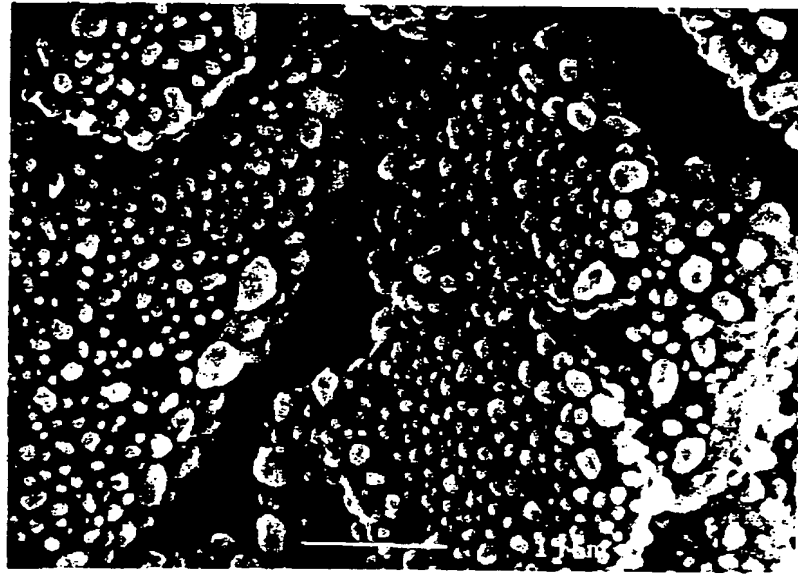


FIG-5

【 図 6 】

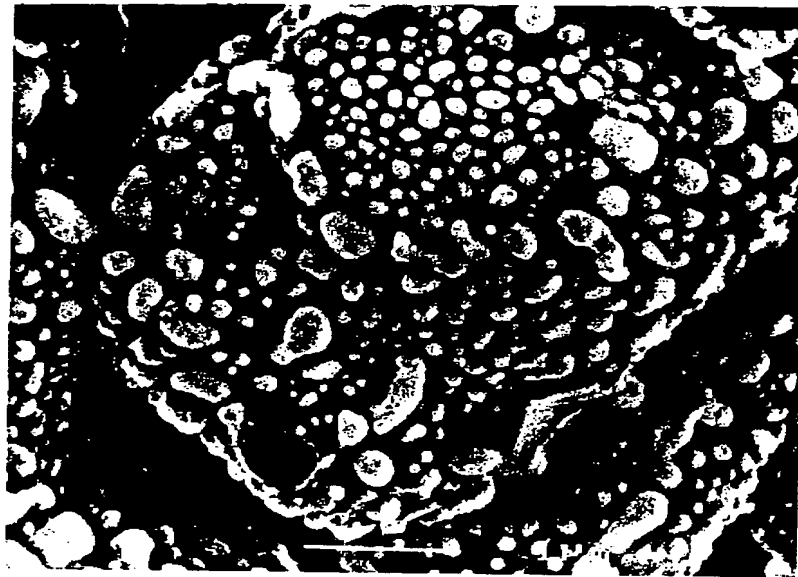


FIG-6

【 国 際 調 査 報 告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/US95/15568

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC(6) :B01J 23/50

US CL : 502/243, 347, 348

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

U.S. : 502/243, 347, 348

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

APS

search terms: silver, amine, oxidation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | US, A, 4,837,194 (Hayden) 06 June 1989, see col. 3, line 63 to col. 4, line 30. | 1-3 |
| X | US, A, 4,471,071 (Rebsdat et al.) 11 September 1984, see col. 6, lines 38-64. | 1-3 |
| A, P | US, A, 5,374,748 (Rizkalla) 20 December 1994, see abstract. | 1, 3 |
| A | US, A, 5,081,096 (Monnier et al.) 14 January 1992, see abstract. | 1-3 |
| A | US, A, 5,077,256 (Yamamoto et al.) 31 December 1991, see abstract. | 1-3 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

| | | |
|---|-----|--|
| * Special categories of cited documents: | *T | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to substantiate the principle or theory underlying the invention |
| *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | *X* | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| *E* another document published on or after the international filing date | *Y* | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art |
| *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | *A* | document member of the same patent family |
| *O* documents referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | | |
| *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | | |

Date of the actual completion of the international search

20 FEBRUARY 1996

Date of mailing of the international search report

20 MAR 1996

Name and mailing address of the ISA/US
Commissioner of Patents and Trademarks
Box PCT
Washington, D.C. 20231

Facsimile No. (703) 305-3230

Authorized official

Shirley Beck

Telephone No. (703) 308-0661

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)*